

Polycarbonate acid prodn. by oxidn. of polysaccharide(s) - with nitrogen di:oxide in fluidised bed

Patent Number : **DE4402851**

International patents classification : C07H-013/02 C08B-031/18 C08B-037/00 C07H-001/00 C08B-015/04 C11D-003/20 C11D-003/22 C11D-003/37

• **Abstract :**

DE4402851 A Prod. of polycarboxylic acids or their salts comprises oxidising a polysaccharide to convert CH₂OH gps. to COOH gps., and opt. neutralising the COOH gps. Oxidn. is effected in a fluidised bed. The fluidising gas is a NO₂-contg. gas. The pressure is 0.5-12 bar. The temp. is between the b.pt. of NO₂ at the prevailing pressure and 160deg.C. The total amt. of NO₂ used is at least 2 moles per mole of CH₂OH gps. to be oxidised.

USE - The prods. are useful as builders or co-builders in detergent compsns.

ADVANTAGE - The process gives high yields in short reaction times (cf. US2472590 and WO9316110), e.g. giving 18-22% conversion of CH₂OH to COOH in 30 min., 60-70% in 1 hr. and 85-95% in 1.5 hr. (Dwg.0/1)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4402851 A1 19950803 DW1995-36 C08B-031/18 8p * AP: 1994DE-4402851 19940131

WO9520608 A1 19950803 DW1995-36 C08B-037/00
Ger 22p AP: 1995WO-EP00227 19950123 DSNW: CN JP US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-742797 B1 19990811 DW1999-36 C08B-037/00 Ger FD:
Based on WO9520608 AP: 1995EP-0907584 19950123; 1995WO-EP00227 19950123 DSR: DE ES FR GB IT
JP09508168 W 19970819 DW1997-43 C08B-037/00 19p FD:
Based on WO9520608 AP: 1995JP-0519875 19950123; 1995WO-EP00227 19950123
DE59506586 G 19990916 DW1999-44 C08B-037/00 FD: Based on EP-742797; Based on WO9520608 AP: 1995DE-5006586 19950123; 1995EP-0907584 19950123; 1995WO-EP00227 19950123

US5821360 A 19981013 DW1998-48 C07H-013/02
FD: Based on WO9520608 AP: 1995WO-EP00227 19950123; 1996US-0687588 19960731
ES2135698 T3 19991101 DW1999-53 C08B-037/00 FD: Based on EP-742797 AP: 1995EP-0907584 19950123
EP-742797 A1 19961120 DW1996-51 C08B-037/00 Ger FD:
Based on WO9520608 AP: 1995EP-0907584 19950123; 1995WO-EP00227 19950123 DSR: DE ES FR GB IT
Priority n° : 1994DE-4402851 19940131

Covered countries : 19

Publications count : 8

Cited patents : DE-941282; FR1179539; FR2291788; US2472590; WO9316110

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : ENGELSKIRCHEN K; FISCHER H; JUETTNER W; MOELLER T; VERHOLT H

• **Accession codes :**

Accession N° : 1995-269966 [36]
Sec. Acc. n° CPI : C1995-122355

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A03-A A10-E23 A12-W12A A12-W12B D11-A01A1 D11-A01A2 D11-B03
Derwent Classes : A11 A97 D25

• **Update codes :**

Basic update code : 1995-36
Equiv. update code : 1995-36; 1997-43; 1998-48; 1999-36; 1999-44; 1999-53



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 37/00, 31/18, 15/04, C11D 3/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/20608
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 1995 (03.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00227		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1995 (23.01.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 02 851.2 31. Januar 1994 (31.01.94) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastrasse 24, D-40668 Meerbusch (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). JÜTTNER, Werner [DE/DE]; Tannenhofweg 69, D-40627 Düsseldorf (DE). VERHOLT, Hans-Wilhelm [DE/DE]; Wupperstrasse 30 d, D-40764 Langenfeld (DE). MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: FLUIDIZED-BED OXIDATION METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYCARBOXYLATES BASED ON POLYSACCHARIDES			
(54) Bezeichnung: WIRBELSCHICHT-OXIDATIONSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBOXYLATEN AUF POLYSACCHARID-BASIS			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a method of producing polycarboxylic acids or their salts based on polysaccharides by converting at least some of the primary alcohol groups in the polysaccharides into carboxyl groups by oxidation with nitrogen dioxide. The aim of the invention is to simplify the way in which the reaction is carried out while at the same time improving the yield. This is achieved essentially by virtue of the fact that the polysaccharide is reacted in a fluidized bed, fluidized by a gas containing nitrogen dioxide, at pressures of 1 to 12 bar and a temperature between the boiling point of nitrogen dioxide at the pressure used and 160°, the amount of nitrogen dioxide used, summed over the whole reaction time, being at least 2 mole equivalents relative to the alcohol groups being oxidized.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen durch Oxidation mit Stickstoffdioxid sollte unter Verbesserung der Ausbeute in seiner Reaktionsführung vereinfacht werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß man das Polysaccharid in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, bei Drucken von 1 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C umsetzt, wobei man Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wirbelschicht-Oxidationsverfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten auf Polysaccharid-Basis

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch selektive Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid in der Wirbelschicht.

Zur Herstellung von Polycarboxylaten durch oxidative Behandlung von Polysacchariden, beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen, besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. Seite 2042 ff, insbesondere Seite 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und Seite 2166 ff (Oxidisierte Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O Seite 262 bis 265.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. Seite 2124. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel

- 2 -

eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. Seite 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck bekannt. Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 sind Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch Oxidation von Polysacchariden mittels gasförmigem Stickstoffdioxid bekannt, die in Abwesenheit von Suspensions- oder Lösungsmitteln durchgeführt werden können. Dies kann sich auch auf ein Wirbelschichtverfahren beziehen, obwohl sich dies dort auf den Einsatz von Intensivmischern bezieht. Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein Wirbelschicht-Oxidationsverfahren für Polysaccharide so zu realisieren, daß technisch zuverlässig Oxidationsprodukte mit gleichbleibender Qualität erhalten werden können, da die entstehenden Polycarboxylate als potentielle Builder- beziehungsweise Co-Builder-Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel in Frage kommen. Dies gilt auch für die Salze derartiger Polycarboxylate, insbesondere ihre wasserlöslichen Salze, da der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden ist. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die niederländische Patentschriften NL 69 883 und NL 78 087. Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis durch mit Lewis-Säuren behandelte 6-Carboxycellulose wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch die niederländische Patentanmeldung NL 70/02 500 will oxidierte Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft in insbesondere Textilwaschmitteln einsetzen.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren kostengünstig in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion in der Wirbelschicht mit einem Wirbelmittel, das gasförmiges Stickstoffdioxid enthält, in bestimmten Druck- und Temperaturbereichen durchgeführt wird. Die Formulierung "gasförmiges Stickstoffdioxid" umfaßt dabei auch das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid. Mengenangaben an Stickstoffdioxid jedoch bedeuten die Mengen, die sich bei rechnerisch vollständigem Verschieben des Stickstoffdioxid-Distickstofftetroxid-Gleichgewichts auf die Seite des Stickstoffdioxids ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils, vorzugsweise mindestens 15 %, insbesondere 25 % bis 100 % der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen durch Oxidation in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Reaktion bei Drucken von 0,5 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C führt und Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.

Unter Wirbelschicht soll dabei - ohne auf diese Art der Erzeugung beschränkt zu sein - die Erscheinung verstanden werden, die zu beobachten ist, wenn auf waagrechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut von unten von Gasen, als Wirbelmittel bezeichnet, durchströmt wird. In diesem Zusammenhang sei auf das Werk von D. Kunii und O. Levenspiel, Fluidization Engineering, Verlag Butterworth-Heinemann, 2. Auflage 1991, dort insbesondere die Tabelle auf den Seiten 8 und 9 sowie das Kapitel 3, verwiesen. Ein brauchbarer Reaktor für das erfindungsgemäße Verfahren ist auch die im europäischen Patent EP 051 147 B1 offenbarte Vorrichtung (Figur 1), bei der sich ein gasdurchströmtes Wirbelbett in einem Zylinder befindet, in dem eine mit Rührarmen ausgerüstete Welle rotiert.

Möglich ist auch der Einsatz eines Reaktors mit mehrstufiger Wirbelschicht, wie in Beránek/Rose/Winterstein, Grundlagen der Wirbelschichttechnik, Krauskopf-Verlag, 1975, Seite 72 beschrieben. Mit einer solchen Vorrichtung ist die kontinuierliche Reaktionsführung leicht möglich.

Das Wirbelmittel kann nach Durchströmen des Polysaccharids das Reaktionssystem verlassen, wird jedoch bevorzugt im Kreis geführt. Falls bei Kreislaufführung des Wirbelmittels nicht bereits von vorneherein ausreichende Mengen an Stickstoffdioxid in das Reaktionssystem eingebracht worden sind, kann es in den Kreislauf nachdosiert werden, was vorzugsweise verbrauchsabhängig geschieht. Summiert über die Reaktionszeit ist Stickstoffdioxid vorzugsweise in einer Menge von 3 Molequivalenten bis 50 Molequivalenten, insbesondere von 4 Molequivalenten bis 20 Molequivalenten, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen, im Reaktionssystem enthalten. In der Regel ist bei deren Einsatz vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen innerhalb von 2 bis 3 Stunden zu erreichen. Insbesondere bei der Reaktionsführung nach dem obengenannten Prinzip des gerührten Festbetts ist jedoch auch die Unterschreitung der genannten Molequivalentmengen bis hinunter zu 2 Molequivalenten leicht möglich.

Die Konzentration des Stickstoffdioxids im Wirbelmittel ist unkritisch, in einem Extremfall kann das gesamte Wirbelmittel aus Stickstoffdioxid bestehen. Im anderen Extremfall reicht theoretisch ein einziges Molekül Stickstoffdioxid aus, um die gewünschte Reaktion in beliebigen Maßstäben durchzuführen, wenn dieses nach seiner Umsetzung mit dem Polysaccharid im Kreis geführt und dabei reoxidiert wird. Die Reoxidation kann in einer zweiten Reaktionszone des Kreislaufsystems geschehen, beispielsweise dadurch, daß man das Wirbelmittel durch ein partikelförmiges festes, an ein festes Trägermaterial adsorbiertes oder in Flüssigkeiten gelöstes sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel leitet. Beispielsweise ist die Reoxidation mit Hilfe eines V_2O_5 -Katalysators, der mit Hilfe von Sauerstoff regeneriert werden kann, möglich. Die Reoxidation kann auch "in-situ" durch Zusetzen eines gasförmigen, sauerstoffübertragenden Oxidationsmittels, insbesondere Sauerstoff und/oder Ozon, zum Wirbelmittel vorgenommen werden.

In den Fällen, in denen das Wirbelmittel nicht ausschließlich aus Stickstoffdioxid besteht, enthält es gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel zur Regeneration des Stickstoffdioxids und/oder Inertgas. Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Auch die Anwesenheit von die beabsichtigte Oxidationsreaktion nicht wesentlich beeinflussenden Stickoxiden, wie Stickstoffmonoxid und Distickstoffdioxid, ist möglich. Vorzugsweise beträgt die Konzentration an Stickstoffdioxid in derartigen Wirbelmitteln 10 Vol.-% bis 98 Vol.-%, insbesondere 20 Vol.-% bis 90 Vol.-%. Diese Konzentrationen beziehen sich insbesondere auf die Ausführung des Verfahrens bei Normaldruck. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wirbelmittels ist so zu wählen, daß sich eine Wirbelschicht des Polysaccharids ausbildet, sie liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 2 bis 10 Liter pro Stunde pro cm^2 des Bodens, über dem sich die Wirbelschicht ausbildet. Wenn in einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Kreislaufführung des Wirbelmittels die Menge gleichzeitig anwesenden Stickstoffdioxids die oben angegebene, über die Reaktionszeit summierte Mindestmenge unterschreitet, wird vorzugsweise gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel zur Regeneration des Stickstoffdioxids verwendet. Vorzugsweise werden dazu Mischungen aus Inertgas mit Sauerstoff eingesetzt, wobei der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-% beträgt. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Zugeben von Luft. Das gasförmige, sauerstoffübertragende Oxidationsmittel kann in seiner Gesamtmenge zu Beginn beziehungsweise vor der Reaktion in das im Kreis geführte Gas gegeben werden oder kontinuierlich beziehungsweise in Teilen, je nach Verbrauch durch die Regeneration des Stickstoffdioxids, dosiert werden.

Die benötigte Reaktionszeit hängt bei gegebenem Polysaccharid und Stickstoffdioxidgehalt im Wirbelmittel im wesentlichen von dem gewünschten Oxidationsgrad und der Temperatur ab. Als Richtwerte können folgende Angaben dienen: Bei einer Temperatur von 50 °C und Normaldruck unter Einsatz von 12 Molequivalenten Stickstoffdioxid pro Stunde, bezogen auf zu oxidieren-

- 6 -

de Hydroxylgruppen, werden nach 30 Minuten 18 % bis 22 %, nach 60 Minuten 60 % bis 70 % und nach 1,5 Stunden 85 % bis 95 % der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen umgewandelt.

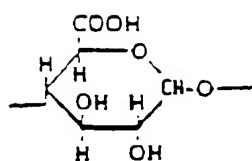
Das Hintereinanderschalten mehrerer Wirbelschichtreaktoren ist möglich, so daß das stickstoffdioxidhaltige Wirbelmittel, gegebenenfalls unter Zuführung weiteren Stickstoffdioxids, nach Verlassen des ersten Reaktors einen oder mehrere weitere Reaktoren durchströmt. Bei einer derartigen Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn sich Wirbelschichtreaktoren mit Stellen zur Reoxidation des Stickstoffdioxids abwechseln.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck im Bereich von 0,8 bar bis 9 bar, insbesondere von 1 bar bis 3 bar durchgeführt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Natur des eingesetzten Polysaccharids weitgehend unkritisch. Voraussetzungen sind lediglich, daß es primäre Alkoholgruppen enthaltende Kohlenhydrateinheiten enthält und in einer Form vorliegt, welche die Ausbildung einer Wirbelschicht zuläßt, insbesondere in Pulverform. In Frage kommen native Polyglucane, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, aber auch andere Polysaccharide, zum Beispiel Polygalactomannane wie Guaran und Carubin. Die Polysaccharide können auch in chemisch oder physikalisch modifizierter Form verwendet werden, sofern sie noch oxidierbare primäre Alkoholgruppen enthalten. Wegen der mit diesen besonders glatt ablaufenden Reaktion und aus wirtschaftlichen Gründen sind Stärken unterschiedlicher Provenienz, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und/oder Tapiokastärke, wie sie als übliche Pulver im Handel sind, bevorzugt. Da Cellulose wegen ihrer Faserigkeit oft Probleme bei der Ausbildung einer Wirbelschicht bereitet, wird sie vorzugsweise in Form von Mikropulver eingesetzt.

Die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird insbesondere unter Einsatz der genannten Polyglucane vorzugsweise über einen solchen Zeitraum geführt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I

- 7 -



(I)

besteht, was einem Carboxylgruppengehalt von mindestens 4 Gew.-% entspricht.

Durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhält man Polycarboxylate auf Polyglucan-Basis, welche die oxidierten Anhydroglucoseeinheiten insbesondere der Formel I vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% im Molekül enthalten, wobei als weiterer Vorteil keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen. Die Obergrenze des Gehaltes an Einheiten gemäß Formel I liegt bei 100 Mol-%, insbesondere bei etwa 95 Mol-%. Bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Polycarboxylate hergestellt, welche Einheiten gemäß Formel I im Bereich von 70 Mol-% bis 100 Mol-%, entsprechend einem Carboxylgruppengehalt von bis zu ca. 25 Gew.-%, aufweisen.

Im Falle daß das zu oxidierende Polysaccharid zur Agglomeration und zur in der Fließbetttechnik gefürchteten Kanalbildung neigt, kann sein Fließverhalten durch den Zusatz geringer Mengen von insbesondere festen Additiven, zu denen beispielsweise Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat oder Kieselgel, insbesondere das unter dem Namen Aerosil(R) vertriebene Siliziumdioxid gehören, signifikant verbessert werden. In dieser Hinsicht hohe Effekte werden bereits beim Einsatz niedriger Additivmengen von vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, erreicht. Das eingesetzte Polysaccharid enthält vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser.

Zur Illustration der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Kreislaufführung des Wirbelmittels sei auf Figur 1 verwiesen. Diese zeigt einen mit einer Filterplatte (2) versehenen temperierbaren Reaktor (1), in dem sich das zu oxidierende Polysaccharid (3) befindet. Über eine Pumpe (5) wird das stickstoffdioxidhaltige Wirbelmittel aus einem Vorratsbehälter (4) durch den Reaktor (1) und im Kreis zurück gepumpt. In den Wirbelmittelkreislauf, beispielsweise dem Reaktor (1) nachgeschaltet, können

- 8 -

Flaschen zum Druckausgleich (6) geschaltet werden, die mittels einer Sperrflüssigkeit (7) den gewünschten Reaktionsdruck aufrechterhalten. Vorteilhafterweise ist ein beheizter Gasauslaß zur Vermeidung der Wasser-Kondensation im Reaktor vorhanden.

Nach der Oxidationsreaktion kann das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und über Wasserwasch- und Filtrationsprozesse gereinigt und in fester Form isoliert werden. Ein erheblicher Teil der bei Reaktionsende im Reaktionssystem vorliegenden Stickoxide kann über Entgasungsprozesse entfernt werden; so führt im Regelfall bereits eine einfache Vakuumbehandlung der Reaktionsmischung ohne wäßrige Aufarbeitung zu Produkten mit akzeptabel niedrigen Nitrit- und Nitratgehalten.

Im Anschluß an die Oxidationsreaktion und die gewünschtenfalls vorgenommene Aufarbeitung ist es möglich, wenigstens einen Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einem basischen Reagenz zu neutralisieren, das heißt von der Säure- in die Salzform zu überführen. Als Neutralisationsmittel wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung, die Alkalihydroxid, Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, verwendet. Auch direkt im Anschluß an die Oxidationsreaktion ist die Neutralisation möglich, beispielsweise durch Begasen des Reaktionsgefäßes mit Ammoniak. Die Salzbildung ist auch unter reduzierenden Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natriumborhydrid, möglich. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß sämtliche Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts in die Salzform überführt werden. Dabei ist sowohl die Zugabe des Oxidationsproduktes zum Neutralisationsmittel als auch die Zugabe des Neutralisationsmittels zum Oxidationsprodukt möglich. Die Salzbildung kann auch unter den Bedingungen der Anwendung beziehungsweise Weiterverarbeitung der Polycarboxylate in deren Säureform erfolgen, beispielsweise bei der Herstellung oder dem Einsatz von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch übliche alkalische Bestandteile derartiger Mittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate werden vorzugsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In derartigen Mitteln werden sie vorzugsweise als Co-

- 9 -

Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, die anorganischen Builder als Haupt-Builder enthalten, verwendet. Besonders bevorzugt werden sie in letztgenannten Mitteln verwendet, die Zeolith-NaA, wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, und/oder Schichtsilikate, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 164 514 beschrieben sind, als Haupt-Builder und erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonsäuren oder deren Salze in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthalten. Die Zusammensetzung der Wasch-und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Beispiele

Beispiel 1:

In der in Figur 1 dargestellten Apparatur wurde Stärke (3) oxidiert. 67,5 Gew.-Teile Kartoffelstärke, Feuchtigkeitsgehalt 4 Gew.-%, wurden mit 0,5 Gew.-% Aerosil(R) gemischt und in den Reaktor (1) gefüllt (Höhe 60 cm, \varnothing 40 mm). Im Vorratsbehälter (4) befanden sich 50 Gew.-Teile N_2O_4/NO_2 (Gleichgewichtsgemisch bei Raumtemperatur). Aus dem Gasraum des Vorratsbehälters wurde Stickstoffdioxid mit einer Pumpe (5) mit einer zur Fluidisierung ausreichenden Geschwindigkeit durch die Stärke in den Vorratsbehälter zurückgepumpt. Durch Eintauchen des Reaktors (1) in ein Heizbad wurde die Temperatur im Fließbett auf 50 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur wurde das Stickstoffdioxid 5 Stunden lang im Kreislauf geführt. Anschließend wurden die Schlauchverbindungen zwischen Reaktor (1) und Vorratsbehälter (4) sowie zwischen der Pumpe (5) und dem Vorratsbehälter (4) gelöst. Mittels der Pumpe (5) wurde dann Luft zum Abkühlen des Reaktionsgutes und zum Ausblasen von Stickoxiden durch das Oxidationsprodukt geführt. Das Produkt wurde mit Wasser nitrit- und nitratfrei gewaschen, anschließend entwässert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde eine Polycarbonsäure als weißes, frei fließendes Pulver. Zur Bestimmung der Säurezahl wurde die Polycarbonsäure in überschüssiger ethanolischer Kalilauge gelöst und der Laugenüberschuß nach 20 Stunden mit Salzsäure zurücktitriert. Die Angabe der Säurezahl erfolgt in Milligramm KOH pro Gramm Polysaccharid-Oxidat. Das Produkt wies eine Säurezahl von 260 auf, was einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,8 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseinheit entspricht.

Beispiel 2:

Der Reaktor des Beispiels 1 wurde an der Gaseintrittsseite an ein Vorratsgefäß für flüssiges Distickstoffdioxid und an der Gasaustrittsseite an zwei hintereinander geschaltete, mittels einer Kohlendioxid/Aceton-Kältemischung gekühlte Kühlfallen angeschlossen. Der Reaktor wurde mit einer Mischung aus 60 Gew.-Teilen Kartoffelstärke und 0,6 Gew.-Teilen Aerosil(R) beschickt. In das Vorratsgefäß wurden 100 Gew.-Teile flüssiges Distick-

stofftetroxid gefüllt. Durch den Gasraum des mit Eiswasser gekühlten Vorratsgefäßes wurde Luft, die sich dabei mit Stickstoffdioxid anreicherte, in den Reaktor mit einer für die Fluidisierung der Stärke ausreichenden Strömungsgeschwindigkeit geleitet. Aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom wurde nicht umgesetztes Stickstoffdioxid in den Kühlfallen auskondensiert. Die fluidisierte Stärke wurde durch Außenbeheizung des Reaktors auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Gasstrom 5 Stunden lang durch das Fließbett geführt. Anschließend wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Das als weißes Pulver resultierende Produkt hatte eine Säurezahl von 154, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,46 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Beispiel 3:

Die Oxidation der Stärke wurde in einer zylindrischen, mit einer für Gase durchlässigen porösen Bodenplatte versehenen Glasapparatur durchgeführt, die zu Zwecken der Wärmezufuhr oder -abfuhr mit einem zweiten Mantel umgeben war, durch welchen ein Heiz-/Kühlmedium gepumpt werden konnte. 51,4 Gew.-Teile Weizenstärke mit einem Wassergehalt von 5 Gew.-% wurden mit 1 Gew.-% Aerosil gemischt und in den Reaktor gefüllt. Die Stärke wurde mit einem für eine Fluidisierung ausreichenden Stickstoffstrom durchströmt und auf eine Temperatur von 48 °C erwärmt. Danach wurde das Fließbett mit einem NO₂/N₂O₄-Gasstrom bei einer Durchflußmenge von 50 Volumenteilen pro Stunde beaufschlagt und die Stickstoffmenge auf 5 Volumenteile pro Stunde reduziert. Die Reaktionstemperatur wurde auf 50 °C eingeregelt. Nach zwei Stunden wurde die NO₂/N₂O₄-Zufuhr beendet und Stickoxide wurden aus der oxidierten Stärke mittels eines Stickstoffstromes ausgetrieben. Das Rohprodukt wurde wie im Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet. Das Produkt hatte eine Säurezahl von 334, die einem durchschnittlichen Gehalt von ca. 1,04 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit entspricht.

Beispiele 4 bis 9:

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wurde unter den in der nachfolgenden Tabelle beschriebenen Bedingungen Stärke oxidiert und aufgearbeitet. Angegeben ist auch der Gehalt an Carboxylgruppen, charakterisiert durch die Säurezahl, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

- 12 -

Nr.	Stärke [g]	Temperatur [°C]	NO ₂ [l/h]	N ₂ [l/h]	Zeit [min]	Säure- zahl
4	51,4	50	60	-	40	95
					70	190
					100	260
					130	310
					160	329
					190	359
5	51,4	50	50	5	40	56
					100	-
					130	334
					160	-
					190	373
					220	388
6	50,9	50	50	5	35	64
					65	210
					95	284
					125	335
					180	360
7	50,9	50	40	20	40	19
					70	60
					100	140
					130	219
					160	284
					190	313
8	101,8	50	40	10	55	26
					85	168
					115	244
					145	297
					190	320
9	50,9	50	20	4	24	6
					54	78
					84	198
					114	268
					144	318
					200	330

- 13 -

Bezugszeichenliste:

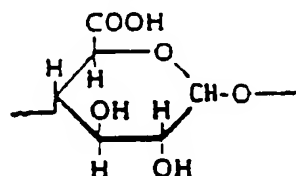
- 1 Reaktor
- 2 Filterplatte
- 3 Polysaccharid
- 4 Vorratsbehälter
- 5 Pumpe
- 6 Druckausgleich
- 7 Sperrflüssigkeit

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen durch Oxidation in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei Drucken von 0,5 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C führt und Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 15 %, insbesondere 25 % bis 100 % der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen umwandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von 3 Molequivalenten bis 50 Molequivalenten, insbesondere von 4 Molequivalenten bis 20 Molequivalenten einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wirbelmittel im Kreis führt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelmittel gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel, insbesondere Sauerstoff, und/oder Inertgas, insbesondere Stickstoff, enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Stickstoffdioxid 10 Vol.-% bis 98 Vol.-%, insbesondere 20 Vol.-% bis 90 Vol.-% beträgt.

- 15 -

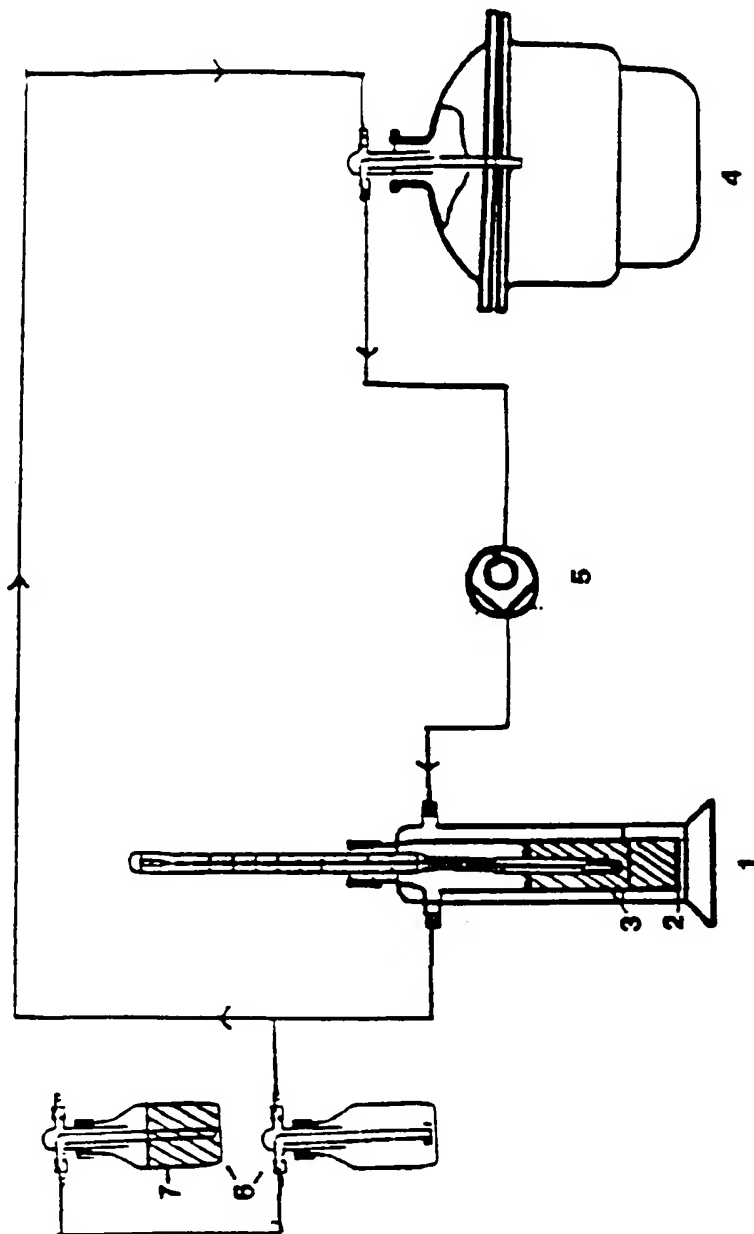
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reoxidation des Stickstoffdioxids in einer zweiten Reaktionszone des Kreislaufsystems oder "in-situ" durch Zusetzen eines gasförmigen, sauerstoffübertragenden Oxidationsmittels zum Wirbelmittel vornimmt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei einem Druck im Bereich von 0,8 bar bis 9 bar, insbesondere von 1 bar bis 3 bar durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu oxidierendes Polysaccharid Stärke, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und/oder Tapiokastärke, einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man es über einen solchen Zeitraum führt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



(I)

besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß oxidierte Anhydroglucoseeinheiten der Formel I vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% im Molekül enthalten sind.
12. Verwendung der nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polycarboxylate als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B37/00 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 16110 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 August 1993 cited in the application see abstract see page 5, line 24 - line 34 see page 6, line 22 - line 33 see page 7, line 6 - line 22 see page 12 - page 13; example 11 see claims 1-3,14-24 ---	1,2,5,6, 8-12
A	DE,C,941 282 (H. PAULING) 8 March 1956 see page 1, line 19 - page 2, line 3 see example 1 --- -/--	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 1995

Date of mailing of the international search report

03.05.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/00227

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL INC.) 18 June 1976 see page 4, line 23 - line 27 see page 12, line 37 - page 13, line 2 see page 14, line 2 - line 7 ---	1
A	US,A,2 472 590 (W. O. KENYON ET AL.) 7 June 1949 cited in the application ---	
A	FR,A,1 179 539 (VEB FIMFABRIK AGFA WOLFEN) 26 May 1959 see page 1, left column, line 39 - line 41 see page 2, right column -----	1,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
DE-C-941282		NONE	
FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975 US-A- 4021927 AT-B- 369667 AT-B- 369288 AU-A- 8691975 AU-A- 8693875 BE-A- 835887 BE-A- 835888 CA-A- 1069277 CA-A- 1069275 CH-A- 613874 CH-A- 620839 DE-A- 2552881 DE-A- 2552891 FR-A, B 2291787 GB-A- 1498206 GB-A- 1482869 JP-A- 51076169 JP-C- 1245138 JP-A- 51077579 JP-B- 59003200 NL-A- 7513763 NL-A- 7513765 SE-B- 408020 SE-A- 7513172 SE-B- 416023 SE-A- 7513173	06-07-76 10-05-77 25-01-83 27-12-82 02-06-77 02-06-77 25-05-76 25-05-76 08-01-80 08-01-80 31-10-79 31-12-80 02-06-77 26-05-76 18-06-76 18-01-78 17-08-77 01-07-76 25-12-84 05-07-76 23-01-84 28-05-76 28-05-76 14-05-79 26-05-76 24-11-80 26-05-76
US-A-2472590	07-06-49	NONE	
FR-A-1179539	26-05-59	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00227

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08B37/00 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 16110 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19. August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 24 - Zeile 34 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 33 siehe Seite 7, Zeile 6 - Zeile 22 siehe Seite 12 - Seite 13; Beispiel 11 siehe Ansprüche 1-3, 14-24 ---	1,2,5,6, 8-12
A	DE,C,941 282 (H. PAULING) 8. März 1956 siehe Seite 1, Zeile 19 - Seite 2, Zeile 3 siehe Beispiel 1 ---	1,5

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. April 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.05.95

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Mazet, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL INC.) 18. Juni 1976 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 27 siehe Seite 12, Zeile 37 - Seite 13, Zeile 2 siehe Seite 14, Zeile 2 - Zeile 7 ---	1
A	US,A,2 472 590 (W. O. KENYON ET AL.) 7. Juni 1949 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	FR,A,1 179 539 (VEB FIMFABRIK AGFA WOLFEN) 26. Mai 1959 siehe Seite 1, linke Spalte, Zeile 39 - Zeile 41 siehe Seite 2, rechte Spalte -----	1,5,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
DE-C-941282		KEINE	
FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975 US-A- 4021927 AT-B- 369667 AT-B- 369288 AU-A- 8691975 AU-A- 8693875 BE-A- 835887 BE-A- 835888 CA-A- 1069277 CA-A- 1069275 CH-A- 613874 CH-A- 620839 DE-A- 2552881 DE-A- 2552891 FR-A,B 2291787 GB-A- 1498206 GB-A- 1482869 JP-A- 51076169 JP-C- 1245138 JP-A- 51077579 JP-B- 59003200 NL-A- 7513763 NL-A- 7513765 SE-B- 408020 SE-A- 7513172 SE-B- 416023 SE-A- 7513173	06-07-76 10-05-77 25-01-83 27-12-82 02-06-77 02-06-77 25-05-76 25-05-76 08-01-80 08-01-80 31-10-79 31-12-80 02-06-77 26-05-76 18-06-76 18-01-78 17-08-77 01-07-76 25-12-84 05-07-76 23-01-84 28-05-76 28-05-76 14-05-79 26-05-76 24-11-80 26-05-76
US-A-2472590	07-06-49	KEINE	
FR-A-1179539	26-05-59	KEINE	